

(11)Publication number : 2003-040926

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

C08F 20/22
C07C 67/04
C07C 69/653
G03F 7/039

(21)Application number : 2001-226582

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 26.07.2001

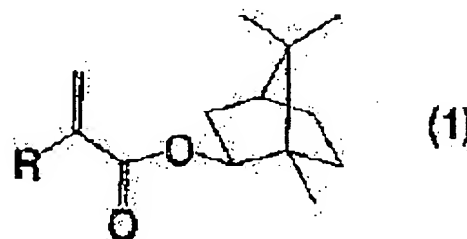
(72)Inventor : TSUNODA SHINICHI
KOMORIYA HARUHIKO
MAEDA KAZUHIKO

(54) FLUORINE-CONTAINING ACRYLATE DERIVATIVE, PRODUCTION METHOD THEREOF AND POLYMER USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new polymerizable monomer capable of giving a polymer having a high transparency in an area of a broad wavelength, and having also adhesiveness to a substrate, an etching resistance and a high film formability, to provide a polymer compound using this monomer, and to provide a reflection protective material or a resist material, coated with this polymer.

SOLUTION: The new acrylate derivative containing fluorine have a bicycloheptyl group shown by formula (1), and the polymer using the monomer, the reflection protective material or the resist material using this polymer, are provided. (In the formula, R is a fluorine atom or a 1-10C fluorinated hydrocarbon group).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-40926
(P2003-40926A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 20/22		C 0 8 F 20/22	2 H 0 2 5
C 0 7 C 67/04		C 0 7 C 67/04	4 H 0 0 6
69/653		69/653	4 J 1 0 0
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-226582(P2001-226582)

(22) 出願日 平成13年7月26日 (2001.7.26)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 角田 真一

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 小森谷 治彦

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

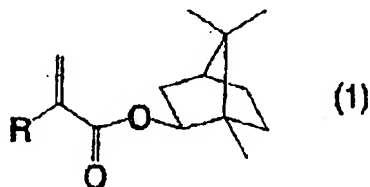
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素アクリレート誘導体とその製造法、およびそれを用いた高分子化合物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 幅広い波長領域での高い透明性を有し、基板への密着性、エッチング耐性や高い成膜性を併せ持つ新規な重合性単量体、およびそれを用いた高分子化合物、さらにはその高分子化合物をコーティングした反射防止材料またはレジスト材料の提供。

【解決手段】 式(1)に示すビシクロヘプチル基をもつ新規な含フッ素アクリレート誘導体およびそれらの単量体を用いた高分子化合物、さらにその高分子化合物を用いた反射防止材料またはレジスト材料。

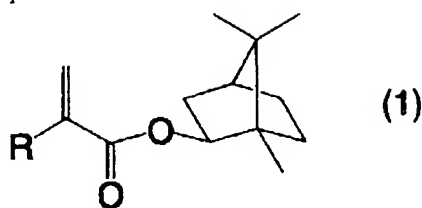


(式中、Rはフッ素原子あるいは炭素数1～10のフッ
化炭化水素基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

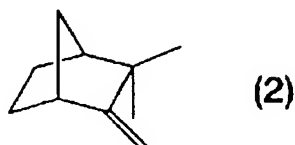
【化1】



(式中、Rはフッ素原子あるいは炭素数1～10のフッ素化炭化水素基を表す。)で表される含フッ素アクリレート誘導体。

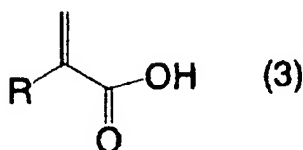
【請求項2】 式(2)

【化2】



で表されるカンフェンと一般式(3)

【化3】



(式中、Rは一般式(1)における意味と同じ)で表されるカルボン酸とを反応させることを特徴とする一般式(1)で表される含フッ素アクリレート誘導体の製造法。

【請求項3】 請求項1に記載の含フッ素アクリレート誘導体を用いて重合または共重合された高分子化合物。

【請求項4】 共重合成分として、少なくともアクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテルから選ばれた1種以上の単量体と共重合されたことを特徴とする請求項3記載の高分子化合物。

【請求項5】 請求項3または4記載の高分子化合物を用いた反射防止材料またはレジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ビシクロヘプチル基をもつ含フッ素アクリレート誘導体とその製造法、およびそれを用いて重合または共重合した高分子化合物、さらに、その高分子化合物を用いた反射防止材料またはレジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術】撥水性、撥油性、低吸水性、耐熱性、耐腐食性、透明性、感光性、低誘電性などの特徴を合わせもつ含フッ素アクリレート誘導体からなる高分子化合物は、最先端材料分野を中心に幅広い分野で用いられており、特に各波長における透明性挙動の特徴を生かした場合、主にコーティング分野で応用されている。つまり、可視光領域では反射防止膜として、高波長領域(光通信波長帯)では光デバイスとして、紫外線領域(特に真空紫外波長域)ではレジスト材料として使用されており、現在も活発な研究開発が続けられている。これまで、その分野の材料設計は高分子化合物のフッ素含有量を上げて、各波長での高い透明性を実現させることに集中していた。しかし、最近になって、高フッ素含有量の高分子化合物は基板への密着性やエッチング耐性が下がることが判ってきたため、他の構造を導入することでそれらを克服する必要性がでてきた。そこで、更に優れた高分子化合物を与え得る新規な単量体あるいはその原料の創出が望まれていた。

【0003】また、アクリレート誘導体は、塩基存在下、アクリル酸塩化物あるいは酸無水物をアルコールに反応させることにより製造できることが知られている。しかし、原料の酸塩化物あるいは酸無水物や目的生成物は塩基性条件下では重合活性があるため、反応溶液を希釈する必要があり、その方法で大量合成することは非常に困難であった。その上、カルボン酸をいったん酸塩化物あるいは酸無水物に変換しなければならず、目的のエステル誘導体を合成するために2段階の工程が必要であった。そこで、アクリレート誘導体をカルボン酸から一段階で大量合成できる新規製造法の開発が熱望されていた。

【0004】

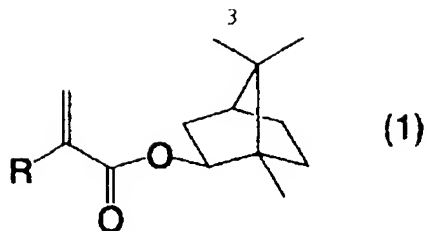
【発明が解決しようとする課題】本発明は、幅広い波長領域での高い透明性を有し、基板への密着性、エッチング耐性や高い成膜性を併せ持つ新規な重合性単量体、すなわち含フッ素アクリレート誘導体とその製造法、およびそれを用いた高分子化合物、さらにはその高分子化合物をコーティングした反射防止材料またはレジスト材料を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するための鋭意検討を重ねた結果、一連の新規なビシクロヘプチル基をもつ含フッ素アクリレート誘導体を合成し、それらを効率的に製造する方法を見出し、さらにそれを用いた高分子化合物を合成し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、一般式(1)

【0006】

【化4】

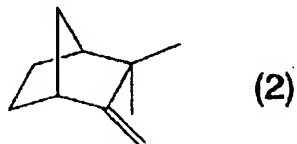


【0007】(式中、Rはフッ素原子あるいは炭素数1～10のフッ化炭化水素基を表す。)で表される含フッ素アクリレート誘導体である。

【0008】また、本発明は、式(2)

【0009】

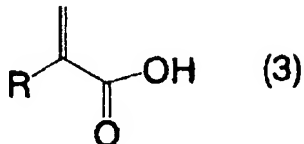
【化5】



【0010】で表されるカンフェンと一般式(3)

【0011】

【化6】



【0012】(式中、Rは一般式(1)における意味と同じ)で表されるカルボン酸とを反応させることを特徴とする一般式(1)で表される含フッ素アクリレート誘導体の製造法である。

【0013】また、本発明は、上記の含フッ素アクリレート誘導体を用いて重合または共重合された高分子化合物であり、共重合成分として、少なくともアクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテルから選ばれた1種以上の単量体と共重合されたことを特徴とする高分子化合物である。

【0014】さらに本発明は、上記の高分子化合物を用いた反射防止材料またはレジスト材料である。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0016】本発明に係わる一般式(1)で表される含フッ素アクリレート誘導体において、Rはフッ素原子あるいは炭素数1～10のフッ化炭化水素基である。係るフッ化炭化水素基は、炭素数1～10の炭化水素基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換されたもので、例えばトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘブ

タフルオロイソプロピル基などが挙げられる。

【0017】原料の式(2)で示されるカンフェンは、市販品(東京化成、アルドリッチ社)を容易に入手でき、特に精製することなく反応に用いることができる。

【0018】また、もう一方の原料である一般式(1)で示されるカルボン酸は、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンをパラジウム触媒存在下、一酸化炭素と水とを反応(Heck反応)させることにより容易に合成できる(特開昭59-21648)。

10 【0019】本発明に係る含フッ素アクリレート誘導体の製造法は、触媒量の酸の存在下、式(2)で示されるカンフェンと一般式(1)で示されるカルボン酸とを反応させる方法である。

【0020】一般式(1)で示されるカルボン酸の使用量は、通常は式(2)で示される1モルに対して、1モル以上使用すればよく、1～2モルが好ましく、特に1～1.5モルがより好ましい。

【0021】使用される酸触媒としては、硫酸、塩酸、リン酸、塩化亜鉛、四塩化チタン等の無機酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸が挙げられる。その中でも、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのブレンステッド酸が好ましい。使用する酸触媒の量は、式(2)で示されるカンフェン1モルに対して0.1モル以上用い

20 ねばよく、0.2～0.7モルが好ましく、特に0.4～0.5モルがより好ましい。

【0022】本反応は、溶媒を用いないで反応させることも可能であるが、通常は溶媒の存在下で行う。使用する溶媒としては反応に対して不活性であれば特に制限されないが、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶剤などが使用できる。使用する溶媒の量は、式(2)で示されるカンフェン1gに対して、1g以上使用すればよく、1～10gが好ましく、特に2～5gがより好ましい。

【0023】反応温度は0～100℃の範囲で行うことができ、好ましくは50～70℃がよい。反応温度が低い場合は反応の進行が悪く、反応温度が高すぎる場合は原料の分解や副反応が進行するため、収率が低下するので好ましくない。反応温度は、一般式(1)で示される原料のカルボン酸の熱的な安定性に依存し、熱的に不安定なカルボン酸を使用するときは、反応温度は低い方がよい。反応時間は、1～48時間で、反応温度が低い場合は反応時間が長くなる傾向にある。

【0024】本反応は、①溶媒に酸と式(2)で示されるカンフェンと一般式(1)で示されるカルボン酸を溶解する方法、②溶媒に式(2)で示されるカンフェンと一般式(1)で示されるカルボン酸を溶解し、酸を滴下する方法、③溶媒に酸と式(2)で示されるカンフェン

物や類似化合物としてマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などを共重合することも可能である。

【0028】また、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステルとしては、フッ素原子を有する基がアクリルの α 位またはエステル部位に有したアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであって、 α 位にシアノ基が導入されていても良い。例えば、 α 位に含フッ素アルキル基が導入された単量体は、上述した非フッ素系のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであって、 α 位にトリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ノナフルオロ-n-ブチル基などが付与された単量体が好適に採用される。一方、そのエステルのアルコール部位がパーフルオロアルキル基、フルオロアルキル基であるフッ素アルキル基や、またエステルのアルコール部位に環状構造とフッ素を共存する単位であって、その環状構造が例えばフッ素やトリフルオロメチル基で置換された含フッ素ベンゼン環、含フッ素シクロペンタン環、含フッ素シクロヘキサン環、含フッ素シクロヘプタン環等を有する単位などを有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである。またエステルのアルコール部位が含フッ素のn-ブチルエステル基であるアクリル酸またはメタクリル酸のエステルなども使用可能である。

【0029】そのような単位のうち特に代表的なものを単量体の形で例示するならば、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルアクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロ-n-ブチルアクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロ-n-ペンチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロ-n-オクチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロ-n-デシルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルメタクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロ-n-ブチルメタクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロ-n-ペンチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロ-n-オクチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロ-n-デシルメタクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルアクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルメタクリレートなどが挙げられる。

【0030】ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物は、一核または複数の核構造を有するノルボルネン単量体であって、これらは特に制限なく一般式(1)の単量体と共重合することが可能である。この

る方法等により行うことができ、適宜使い分ければよい。

【0025】本反応後の生成物の分離精製は慣用の後処理方法でおこなえばよく、例えば濃縮、蒸留、抽出、再結晶、濾過、カラムクロマトグラフィーなどを用いることができ、また二種類以上の方法を組み合わせて用いてもよい。

【0026】次に、本発明に係る高分子化合物について説明する。本発明によれば、一般式(1)に示す含フッ素アクリレート誘導体の単独重合または、一般式(1)と共重合可能な他種の単量体との共重合体が使用可能である。本発明の一般式(1)に示す単量体と共重合可能な単量体を具体的に例示するならば、少なくとも、アクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテルから選ばれた1種以上の単量体が好適である。

【0027】アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとしてはエステル側鎖について特に制限なく使用できるが、公知の化合物を例示するならば、メチルアクリレート又はメタクリレート、エチルアクリレート又はメタクリレート、n-プロピルアクリレート又はメタクリレート、イソプロピルアクリレート又はメタクリレート、n-ブチルアクリレート又はメタクリレート、イソブチルアクリレート又はメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート又はメタクリレート、n-オクチルアクリレート又はメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ラウリルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール基を含有したアクリレート又はメタクリレート、さらにアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルコキシシラン含有のビニルシランやアクリル酸またはメタクリル酸エステル、n-ブチルアクリレート又はメタクリレート、3-オキシシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、アダマンチルアクリレート又はメタクリレート、アルキルアダマンチルアクリレート又はメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、トリシクロデカニルアクリレート又はメタクリレート、ラクトン環やノルボルネン環などの環構造を有したアクリレートまたはメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などが使用できる。さらに α シアノ基含有の上記アクリレート類化合

際、アリルアルコール、含フッ素アリルアルコール、アクリル酸、 α フルオロアクリル酸、メタクリル酸、本明細書に記載したすべてのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルなどの不飽和化合物と、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンとを用いてDiels-Alder付加反応を行ったノルボルネン化合物が好ましく採用される。

【0031】さらにスチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、ビニルエステル、ビニルシランなども使用することができる。ここでスチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物としてはスチレン、フッ素化スチレン、ヒドロキシスチレンなどの他、ヘキサフルオロアセトンが付加したスチレン系化合物、トリフルオロメチル基で水素を置換したスチレンまたはヒドロキシスチレン、 α 位にハロゲン、アルキル基、含フッ素アルキル基が結合した上記スチレンまたは含フッ素スチレン系化合物などが使用可能である。一方、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、ビニルエス
 10 テルなどは、一般的に本発明による一般式(1)の単量体との重合反応性が乏しいとされているが、その共重合比により導入することが可能であり、例えば、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基などのヒドロキシ基を含有しても良いアルキルビニルエーテルであって、その水素の一部または全部がフッ素で置換されていても良い。またシクロヘキシルビニルエーテルやその環状構造内に水素やカルボニル結合を有した環状型ビニルエーテル、またそれらの環状型ビニルエーテルの水素の一部または全部がフッ素で置換された単
 20 量体も使用できる。なお、アリルエーテル、ビニルエステル、ビニルシランについても公知の化合物であれば特に制限なく使用することが可能である。またこれらの共重合性化合物は単独使用でも2種以上の併用でもよい。

【0032】本発明に係る高分子化合物において、一般式(1)の単量体の共重合組成比としては特に制限はなく採用されるが、10～100%の間で選択することが好ましい。さらに好ましくは30～100%であり、30%未満では応用分野の波長域によっては十分な透明性や成膜性が発現しない。

【0033】そして、本発明に係る高分子化合物の重合方法としては、一般的に使用される方法であれば特に制限されないが、ラジカル重合、イオン重合などが好ましく、場合により、配位アニオン重合やリビングアニオン重合などを使用することも可能である。ここではより一般的なラジカル重合法を説明する。

【0034】すなわち、ラジカル重合開始剤あるいはラジカル開始源の存在下で、塊状重合、溶液重合、懸濁重合または乳化重合などの公知の重合方法により、回分式、半連続式または連続式のいずれかの操作でおこなえ

ばよい。ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例としてアゾ系化合物、過酸化物系化合物、レドックス系化合物が挙げられ、とくにアゾビスイソブチロニトリル、 t -ブチルパーオキシビバレート、過酸化ベンゾイル等が好ましい。

【0035】重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。また、重合反応においては、重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては、ラジカル重合を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸 n -ブチルなどのエステル系、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、トルエン、シクロヘキサンの炭化水素系、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶剤などがある。また水、エーテル系、環状エーテル系、フロン系、芳香族系、などの種々の溶媒を使用することも可能である。これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。また、メルカプタンのような分子量調整剤を併用してもよい。共重合の反応温度はラジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始源により適宜変更され、通常は20～200℃が好ましく、特に30～140℃が好ましい。

【0036】このようにして得られる本発明に係る高分子化合物の溶液または分散液から、媒質である有機溶媒または水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈殿過または減圧下での加熱留出等の方法がある。

【0037】そして、得られる本発明に係る高分子化合物の数平均分子量としては、通常、1,000～100,000、好ましくは3,000～50,000の範囲が適切である。

【0038】次に本発明による応用分野について記述する。本発明はコーティング用途を基本としており、通常は本発明の高分子化合物を有機溶媒に溶解させて成膜させることで応用に供する。したがって、使用する有機溶媒としては高分子化合物が可溶であれば特に制限されないが、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環状エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類、キシレン、トルエンなどの芳香族系溶媒、フロン、代替フロ

ン、パーフルオロ化合物、ヘキサフルオロイソプロピルアルコールなどのフッ素系溶剤、塗布性を高める目的で高沸点弱溶剤であるターペン系の石油ナフサ溶媒やパラフィン系溶媒などが使用可能である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0039】本発明による反射防止膜としては、本発明による高分子化合物をガラス、プラスチック、液晶パネル、プラズマディスプレイパネル、エレクトロルミネッセンスパネルなどの表面に極薄膜でコーティングしたものであり、単層または他の屈折率を有する薄膜と組み合わせ使用することもできる。反射防止性能を高めるためには高分子化合物の可視光線における屈折率を1.45以下にする必要があり、好ましくは1.43以下である。通常、フッ素含量が高いほど屈折率が低下するが、一方でフッ素含量が高まった場合、基材との密着性が低下する欠点がある。その場合、本発明による一般式

(1)の単量体を重合することで基材への密着性を高めることが可能である。本発明による反射防止膜の膜厚としては被コート物の屈折率によって異なるが、一般的に500から2000オングストロームの範囲である。

【0040】本発明によるレジストとしては、酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する高分子化合物および酸発生剤を基本組成に含有するポジ型レジスト組成物が最も好ましい。特に最近の半導体の微細化に対応した193nmのArFエキシマレーザーや157nmに代表される真空紫外領域のF₂レーザー用ポジ型レジストとして好適である。すなわち、酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する高分子化合物であるが、本発明の一般式(1)の構造などを有したエステル部位が切断される単量体、こういった単量体を用いた高分子化合物は活性エネルギー線が照射される前にはアルカリ性水溶液に不溶もしくは難溶であって、活性エネルギー線を照射したことにより酸発生剤から発生した酸により加水分解されアルカリ性水溶液に対して溶解性を示すようになる。

【0041】本発明組成物に用いられる光酸発生剤については特に制限はなく、化学増幅型レジストの酸発生剤として用いられるものの中から、任意のものを選択して使用することができる。このような酸発生剤の例としては、ビススルホニルジアゾメタン類、ニトロベンジル誘導体類、オニウム塩類、ハロゲン含有トリアジン化合物類、シアノ基含有オキシムスルホネート化合物類、その他のオキシムスルホネート化合物などが挙げられる。これらの酸発生剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その含有量は、高分子化合物100重量部に対して、通常0.5~20重量部の範囲で選ばれる。この量が0.5重量部未満では像形成性が不十分であるし、20重量部を超えると均一な溶液が形成されにくく、保存安定性が低下する傾向がみられる。

【0042】本発明のレジストの使用方法としては、従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、レジスト組成物の溶液をスピンナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに露光装置などにより、エキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれを現像液、例えば0.1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実なパターンを得ることができる。

【0043】本発明の応用分野は、さらに所望により混和性のある添加物、例えば付加的樹脂、クエンチャー、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤、消泡剤、相溶化剤、密着剤、酸化防止剤などの種々添加剤を含有させることができる。

【0044】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこの例によってなんら限定されるものではない。

【0045】[実施例1]

「1'、1'、7'-トリメチルビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2'-イル2-トリフルオロメチルアクリレート」の合成」100ml三口フラスコに室温で、2-トリフルオロメチルアクリル酸(10g、71.4mmol)、カンフェン(9.7g、71.4mmol)、ジエチルエーテル(25ml)を加えた。続いて室温で硫酸(1.9ml、35.7mmol)を滴下後、60℃になるまで徐々に昇温し、同温度で24時間還流した。室温まで冷却後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え酸性成分を除去した後、水層をジエチルエーテル(50ml)で2回抽出した。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターにて減圧濃縮した。得られた粗生成物の減圧蒸留を行い、56~59℃/0.8mmHgの留分8.97g(32.5mmol、収率45.5%)を回収し、その同定を核磁気共鳴法(¹H)、質量分析法で行った。

物性データ

¹H-NMR(CDCI₃、TMS基準)

d: 0.86(s, 3H), 0.88(s, 3H), 0.99(s, 3H), 1.15(m, 2H), 1.59(m, 1H), 1.74(m, 2H), 1.85(m, 1H), 4.82(dd, J = 7.2, 4.4 Hz, 1H), 6.39(q, J = 1.2 Hz, 1H), 6.70(q, J = 16 Hz, 1H).

【0046】[実施例2]

「実施例1で合成した単量体のホモポリマーの合成」アルゴン雰囲気下、20ml丸底フラスコに室温で実施例1で合成した単量体(1.00g)をテトラヒドロフラン(7.00ml)に溶解させた。次に-78℃で、1,1-ジフェニルヘキシルリチウムテトラヒドロフラン溶液(0.5mol%)を滴下し、-78℃で12時

間攪拌した。この重合液を室温で大過剰のn-ヘキサンに再沈澱した後、ポリマーを濾過回収した。得られたポリマーを80℃オープンで12時間減圧乾燥し、ホモポリマー(0.91g)を得た。尚、分子量はポリスチレン換算で $M_n/M_w=6000/11000$ であった。

【0047】[実施例3] 実施例1で得られた重合性単量体を(1.00g、40モル%)、4-(ヘキサフルオロイソプロパノール)スチレン(0.62g、50モル%)、t-ブチル 2-トリフルオロメチルアクリレート(0.0055g、10モル%)、酢酸ブチル(16.3g)を窒素雰囲気下、150mlのステンレス製オートクレーブに仕込み、室温で、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル(0.2mg、0.2mol%)を加え66℃で24時間攪拌した。この重合液を室温で大過剰のn-ヘキサンに再沈澱した後、ポリマーを濾過回収した。得られたポリマーを80℃オープンで12時間減圧乾燥し、共重合体(1.11g)を得た。尚、分子量はポリスチレン換算で $M_n/M_w=8000/14000$ であった。

【0048】[実施例4] 実施例1で得られた重合性単量体を(1.00g、40モル%)、3-(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2-イル)-1,1,1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノール(0.62g、50モル%)、t-ブチル 2-トリフルオロメチルアクリレート(0.0055g、10モル%)、酢酸ブチル(16.3g)を窒素雰囲気下、150mlのステンレス製オートクレーブに仕込み、室温で、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル(0.2mg、0.2mol%)を加え66℃で24時間攪拌した。この重合液を室温で大過剰のn-ヘキサンに再沈澱した後、ポリマーを濾過回収した。得られたポリマーを80℃オープンで12時間減圧乾燥し、共重合体(1.11g)を得た。尚、分子量はポリスチレン換算で $M_n/M_w=8000/14000$ であった。

【0049】[実施例5] 実施例1で得られた重合性単量体を(1.00g、40モル%)、3-(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2-イル)-1,1,1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノール(0.62g、40モル%)、t-ブチル 2-トリフルオロメチルアクリレート(0.0055g、10モル%)、無水マレイン酸(1.00g、10モル%)、酢酸ブチル(16.3g)を窒素雰囲気下、150mlのステンレス製オートクレーブに仕込み、室温で、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル(0.2mg、0.2mol%)を加え66℃で24時間攪拌し

た。この重合液を室温で大過剰のn-ヘキサンに再沈澱した後、ポリマーを濾過回収した。得られたポリマーを80℃オープンで12時間減圧乾燥し、共重合体(1.11g)を得た。尚、分子量はポリスチレン換算で $M_n/M_w=8000/14000$ であった。

【0050】[実施例6] 実施例2、3、4、5で得られた共重合体を、それぞれメチルイソブチルケトンに溶解して5%溶液を調製した。これらの溶液をPETフィルムの上にバーコーターを使用して塗布し、室温で1時間放置して溶媒をほぼ揮発させた後、50℃の乾燥機に入れて1時間乾燥させた。膜厚は約1000オングストロームであって、平坦な被膜が形成された。コーティングされたフィルムの屈折率をアッペ屈折率計にて測定したところ、順に1.44、1.44、1.42、1.43であった。また、反射率を測定したところ、650nmの波長域に対して順に4.0%、2.9%、1.8%、2.5%と優れた反射防止性能が観測された。実際、このフィルムを液晶ディスプレイやテレビ画面上に密着させた場合には太陽光や室内照明の反射が低減される効果が顕著に認められた。

【0051】[実施例7] 実施例2、3、4、5で得られた共重合体を、それぞれプロピレングリコールモノメチルアセテートに溶解して5%溶液を調製した。さらに、高分子化合物100重量部に対してみどり化学製トリフェニルスルホンウムトリフレートが2重量部になるように加え、レジスト溶液を調製した。これらを硝子板上にスピコートし、膜厚100ナノメートルの光透過率を波長157nmにて測定したところ、順に42%、45%、62%、50%であった。

【0052】次いで、それぞれのレジスト溶液を孔径0.2ミクロンのメンブランフィルターで濾過した後、シリコンウエハー上にスピコートし、膜厚250nmのレジスト膜を得た。110℃で60秒ブリベークを行った後、KrFエキシマレーザーマイクロスキナーを用いて248nmでラインアンドスペースを含むパターンを露光した。120℃でポストエクスポージャーベークを60秒間行った後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて23℃で1分間バドル法により現像し、純水で洗浄、乾燥してレジストパターンを形成した。その結果、感度は順に15、14、11、13mJ/cm²であった。また、どの場合にも200nmのラインアンドスペースが解像され、良好なパターン形状が得られ、現像欠陥は殆ど見られないといった優れた特性が得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 前田 一彦

東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1

セントラル硝子株式会社

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AA14 AB16

AC04 AC08 AD03 BE00 BE10

BC00 CB08 CB14 CB41 CB43

FA17

4H006 AA01 AA02 AA03 AB46 AC48

BJ30 BM10 BM71 KA11

4J100 AJ09Q AL03Q AL04Q AL05Q

AL08Q AL09Q AL26P AM02Q

AM15Q AM21Q BA05Q BA11Q

BC04Q BC08P BC09Q CA01

CA04

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a polymerization or the copolymerized high molecular compound, the acid-resisting ingredient using the high molecular compound further, or a resist ingredient using a fluorine-containing acrylate derivative with a bicyclo heptyl radical, its manufacturing method, and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] The high molecular compound which consists of a fluorine-containing acrylate derivative which doubles and has the descriptions, such as water repellence, oil repellency, low absorptivity, thermal resistance, corrosion resistance, transparency, photosensitivity, and a low dielectric, is used in the broad field focusing on the latest ingredient field, and when the description of the transparency behavior especially in each wavelength is employed efficiently, it is mainly applied in the coating field. That is, as antireflection film, as an optical device, it is used as a resist ingredient and researches and developments also with current [active] are continued by the ultraviolet-rays field (especially vacuum-ultraviolet wavelength region) in the tidal-wave length field (optical-communication wavelength range) in the light field. It was concentrating on the materials design of the field raising the fluorine content of a high molecular compound, and realizing high transparency in each wavelength until now. However, since it had turned out that the adhesion and etching resistance to a substrate fall, the need of conquering them by introducing other structures recently came out of the high molecular compound of a high fluorine content. Then, creation of the new monomer which can give the further excellent high molecular compound, or its raw material was desired.

[0003] Moreover, it is known that an acrylate derivative can be manufactured by making an acrylate ghost or an acid anhydride react to alcohol under base existence. However, since an acid chloride, or the acid anhydride and the purpose product of a raw material had polymerization activity under basic conditions, it was very difficult to dilute a reaction solution and to carry out extensive composition by the approach. In order once to have to change a carboxylic acid into an acid chloride or an acid anhydride and to compound the target ester derivative moreover, two steps of processes were required. Then, development of the new manufacturing method which can carry out extensive composition of the acrylate derivative in a single step from a carboxylic acid was desired.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention has the high transparency in a broad wavelength field, and is to offer the new polymerization nature monomer having

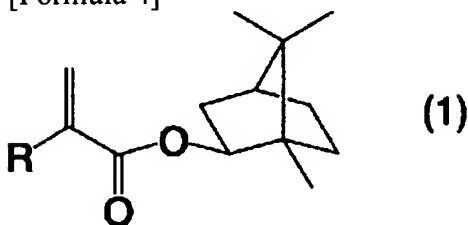
the adhesion, the etching resistance, and the high membrane formation nature to a substrate, i.e., a fluorine-containing acrylate derivative, its manufacturing method and the high molecular compound using it, the acid-resisting ingredient that coated the high molecular compound further, or a resist ingredient.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the aforementioned technical problem, as a result of repeating examination wholeheartedly, this invention persons compound a fluorine-containing acrylate derivative with a series of new bicyclo heptyl radicals, compound a header and the high molecular compound using it for the approach of manufacturing them efficiently, further, and came to complete this invention. That is, this invention is a general formula (1).

[0006]

[Formula 4]



[0007] (-- R expresses the fluorine atom or hydrocarbon-group fluoride of carbon numbers 1-10 among a formula.) -- it is the fluorine-containing acrylate derivative expressed.

[0008] Moreover, this invention is a formula (2).

[0009]

[Formula 5]

[0010] The camphene and the general formula (3) which are come out of and expressed

[0011]

[Formula 6]

[0012] It is the manufacturing method of a fluorine-containing acrylate derivative expressed with the general formula (1) characterized by making the carboxylic acid expressed with (the inside of a formula and R are the same as the semantics in general formula (1)) react.

[0013] Moreover, this invention is a polymerization or the high molecular compound by which copolymerization was carried out using the above-mentioned fluorine-containing acrylate derivative, and is a high molecular compound characterized by carrying out

copolymerization to one or more sorts of monomers chosen from acrylic ester, fluorine-containing acrylic ester, methacrylic ester, fluorine-containing methacrylic ester, a norbornene compound, a fluorine-containing norbornene compound, a styrene system compound, a fluorine-containing styrene system compound, vinyl ether, and fluorine-containing vinyl ether at least as a copolymerization component.

[0014] Furthermore, this invention is the acid-resisting ingredient or resist ingredient which used the above-mentioned high molecular compound.

[0015]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail.

[0016] In the fluorine-containing acrylate derivative expressed with the general formula (1) concerning this invention, R is the fluorine atom or hydrocarbon-group fluoride of carbon numbers 1-10. A part or all of a hydrocarbon group of a hydrogen atom was permuted by the halogen atom, and, as for the poured hydrocarbon-group fluoride, a trifluoromethyl radical, 2 and 2, 2-trifluoro ethyl group, a pentafluoro ethyl group, 1, 1, 1, 3 and 3, a 3-hexafluoro isopropyl group, a heptafluoro isopropyl group, etc. are mentioned. [of carbon numbers 1-10]

[0017] The camphene shown by the formula (2) of a raw material can be used for a reaction, without a commercial item's (Tokyo's formation and Aldrich's) being able to come to hand easily, and refining it especially.

[0018] Moreover, the carboxylic acid shown by the general formula (1) which is another raw material is 2-BUROMO. - 3, 3, and 3-trifluoro propene is easily compoundable by making a carbon monoxide and water react (Heck reaction) under palladium catalyst existence (JP,59-21648,A).

[0019] The manufacturing method of the fluorine-containing acrylate derivative concerning this invention is an approach to which the carboxylic acid shown by the camphene shown by the formula (2) and the general formula (1) is made to react under existence of the acid of the amount of catalysts.

[0020] The amount of the carboxylic acid used shown by the general formula (1) has desirable 1-2 mols, and its 1-1.5 mols are [that what is necessary is just to use one mols or more to one mol usually shown by the formula (2)] more desirable especially.

[0021] As an acid catalyst used, organic acids, such as inorganic acids, such as a sulfuric acid, a hydrochloric acid, a phosphoric acid, a zinc chloride, and a titanium tetrachloride, trifluoro methansulfonic acid, benzenesulfonic acid, and p-toluenesulfonic acid, are mentioned. Also in it, Broensted acid, such as a sulfuric acid and trifluoro methansulfonic acid, is desirable. The amount of the acid catalyst to be used has desirable 0.2-0.7 mols, and its 0.4-0.5 mols are [that what is necessary is just to use 0.1 mols or more to one mol of camphenes shown by the formula (2)] more desirable especially.

[0022] This reaction is usually performed under existence of a solvent, although it is possible to also make it react without using a solvent. Although it will not be restricted to a reaction as a solvent to be used especially if it is inactive, hydrocarbon system solvents, such as ethers solvents, such as diethylether and a tetrahydrofuran, toluene, and a xylene, etc. can be used, for example. The amount of the solvent to be used has 1-desirable 10g, and 2-especially its 5g are [that what is necessary is just to use 1g or more to camphene 1g shown by the formula (2)] more desirable.

[0023] Reaction temperature can be performed in 0-100 degrees C, and its 50-70 degrees

C are preferably good. When reaction temperature is low, advance of a reaction is bad, and since decomposition and side reaction of a raw material advance when reaction temperature is too high, and yield falls, it is not desirable. When an unstable carboxylic acid is thermally used for reaction temperature depending on the thermal stability of the carboxylic acid of the raw material shown by the general formula (1), the lower one of reaction temperature is good. Reaction time is 1 - 48 hours, and reaction time tends to become long when reaction temperature is low.

[0024] How to dissolve the carboxylic acid shown by the camphene this reaction is indicated to be to ** solvent by the acid and the formula (2), and the general formula (1), ** What is necessary is to be able to dissolve the carboxylic acid shown by the camphene shown in a solvent by the formula (2), and the general formula (1), to be able to dissolve the approach of trickling an acid, and the camphene shown in ** solvent by the acid and the formula (2), to be able to carry out by the approach of trickling the carboxylic acid shown by the general formula (1) etc., and just to use properly suitably.

[0025] That what is necessary is just to carry out by the after-treatment approach of common use, separation purification of the product after this reaction can use concentration, distillation, an extract, recrystallization, filtration, a column chromatography, etc., and may use them combining two or more kinds of approaches.

[0026] Next, the high molecular compound concerning this invention is explained. According to this invention, homopolymerization of the fluorine-containing acrylate derivative shown in a general formula (1) or the copolymer of a general formula (1) and the monomer of the other type which can be copolymerized is usable. If the monomer and the monomer which can be copolymerized shown in the general formula (1) of this invention are illustrated concretely, one or more sorts of monomers chosen from acrylic ester, fluorine-containing acrylic ester, methacrylic ester, fluorine-containing methacrylic ester, a norbornene compound, a fluorine-containing norbornene compound, a styrene system compound, a fluorine-containing styrene system compound, vinyl ether, and fluorine-containing vinyl ether are suitable at least.

[0027] Although it can be used about an ester side chain as acrylic ester or methacrylic ester that there is especially no limit If a well-known compound is illustrated, methyl bitter taste relay TOTO or methacrylate, Ethyl acrylate or methacrylate, n-propylacrylate, or methacrylate, Isopropyl acrylate or methacrylate, n-butyl acrylate, or methacrylate, Isobutyl acrylate or methacrylate, n-hexyl acrylate, or methacrylate, n-octyl acrylate or methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, or methacrylate, Laurylacrylate or methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, or methacrylate, The alkyl ester of acrylic acids, such as 2-hydroxypropyl acrylate or methacrylate, or a methacrylic acid, Acrylate or methacrylate containing ethylene glycol, propylene glycol, and a tetramethylene glycol radical, Furthermore, acrylamide, methacrylamide, N-methylol acrylamide, Partial saturation amides, such as N-methylol methacrylamide and diacetone acrylamide, Vinylsilane, the acrylic acid, or methacrylic ester of acrylonitrile, a methacrylonitrile, and alkoxysilane content, t-butyl acrylate or methacrylate, 3-oxocyclohexyl acrylate, or methacrylate, Adamanthyl acrylate or methacrylate, alkyl adamantyl acrylate, or methacrylate, Acrylate with ring structures, such as cyclohexyl acrylate or methacrylate, tricyclo deca nil acrylate or methacrylate, a lactone ring, and a norbornene ring, or methacrylate, an acrylic acid, a methacrylic acid, etc. can be used. It is also possible to copolymerize a maleic acid, a fumaric acid, a maleic anhydride, etc. as the above-mentioned acrylate

compound and analogue of alpha cyano group content furthermore.

[0028] Moreover, as fluorine-containing acrylic ester and fluorine-containing methacrylic ester, the radical which has a fluorine atom is the acrylic ester or methacrylic ester which it had to the alpha position or ester part of an acrylic, and the cyano group may be introduced into the alpha position. For example, the monomer by which the fluorine-containing alkyl group was introduced into the alpha position is the acrylic ester or methacrylic ester of a non-fluorine system mentioned above, and the monomer by which a trifluoromethyl radical, a trifluoro ethyl group, nona fluoro-n-butyl, etc. were given to the alpha position is adopted suitably. On the other hand, it is the unit which lives cyclic structure and a fluorine together to the alcoholic part of ester, and is the acrylic ester or methacrylic ester which has the unit which has the fluorine alkyl group whose alcoholic parts of the ester are a perfluoroalkyl radical and a fluoro alkyl group, the fluorine-containing benzene ring by which the cyclic structure was permuted by the fluorine or the trifluoromethyl radical, a fluorine-containing cyclopentane ring, a fluorine-containing cyclohexane ring, a fluorine-containing cycloheptane ring, etc. again. Moreover, the ester of the acrylic acid whose alcoholic part of ester is t-butyl ester group of a ** fluorine, or a methacrylic acid etc. is usable.

[0029] If a typical thing is especially illustrated in the form of a monomer among such units 2, 2, and 2-trifluoro ethyl acrylate, 2, 2 and 3, 3-tetrafluoropropylacrylate, 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro isopropyl acrylate, Heptafluoro isopropyl acrylate, 1, and 1-dihydroheptafluoro-n-butyl acrylate, 1, 1, 5-trihydro octafluoro-n-pentyl acrylate, 1, 1, 2, and 2-tetrahydro trideca fluoro-n-octyl acrylate, 1, 1, 2, and 2-tetrahydro heptadeca fluoro-n-decyl acrylate, 2, 2, and 2-trifluoroethylmethacrylate, 2, 2 and 3, 3-tetrafluoro propyl methacrylate, 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro isopropyl methacrylate, Heptafluoro isopropyl methacrylate, 1, and 1-dihydroheptafluoro-n-butyl methacrylate, 1, 1, 5-trihydro octafluoro-n-pentyl methacrylate, 1, 1, 2, and 2-tetrahydro trideca fluoro-n-octyl methacrylate, 1, 1, 2, and 2-tetrahydro heptadeca fluoro-n-DESHIRU methacrylate, perfluoro cyclohexyl methyl acrylate, perfluoro cyclohexyl methyl methacrylate, etc. are mentioned.

[0030] A norbornene compound and a fluorine-containing norbornene compound are norbornene monomers which have one nucleus or two or more nuclear structures, and these can be especially copolymerized with the monomer of a general formula (1) without a limit. Under the present circumstances, the norbornene compound which performed the Diels-Alder addition reaction using unsaturated compounds, such as all acrylic ester indicated on allyl alcohol, fluorine-containing allyl alcohol, the acrylic acid, alpha fluoro acrylic acid, the methacrylic acid, and these specifications or methacrylic ester, fluorine-containing acrylic ester, or methacrylic ester, and a cyclopentadiene and cyclohexadiene is adopted preferably.

[0031] Furthermore, a styrene system compound, a fluorine-containing styrene system compound, vinyl ether, fluorine-containing vinyl ether, the allyl compound ether, vinyl ester, vinylsilane, etc. can be used. The styrene which permuted hydrogen by the styrene system compound which added hexafluoroacetone besides being styrene, fluorination styrene, hydroxystyrene, etc. as a styrene system compound and a fluorine-containing styrene system compound here, and the trifluoromethyl radical or hydroxystyrene, the above-mentioned styrene which the halogen, the alkyl group, and the fluorine-containing alkyl group combined with the alpha position, or a fluorine-containing styrene system

compound is usable. On the other hand, although vinyl ether, fluorine-containing vinyl ether, the allyl compound ether, vinyl ester, etc. are generally deficient in polymerization reactivity with the monomer of the general formula (1) by this invention, introducing by the copolymerization ratio is possible, for example, it is alkyl vinyl ether which may contain hydroxy groups, such as a methyl group, an ethyl group, a hydroxyethyl radical, and hydroxy butyl, and a part or all of the hydrogen may be permuted by the fluorine. Moreover, the monomer by which a part or all of hydrogen of hydrogen, annular mold vinyl ether with carbonyl association, and those annular mold vinyl ether was permuted with the fluorine in cyclohexyl vinyl ether or its cyclic structure can also be used. In addition, if it is the allyl compound ether, vinyl ester, and a compound well-known also about vinylsilane, it is possible to use it without a limit especially. Moreover, independent use or two or more sorts of concomitant use are sufficient as these copolymeric compounds.

[0032] In the high molecular compound concerning this invention, although there is especially no limit as a copolymerization presentation ratio of the monomer of a general formula (1) and it is adopted, choosing among 10 - 100% is desirable. It is 30 - 100% still more preferably, and neither sufficient transparency nor membrane formation nature is discovered depending on the wavelength region of an applicable field at less than 30%.

[0033] And although it will not be restricted especially if it is the approach generally used as a polymerization method of the high molecular compound concerning this invention, a radical polymerization, ionic polymerization, etc. are desirable and it is also possible to use coordinated anionic polymerization, living anionic polymerization, etc. by the case. Here, a more general radical polymerization method is explained.

[0034] Namely, what is necessary is just to carry out under existence of a radical polymerization initiator or the source of radical initiation by actuation of either a batch process, half-continuous system or continuous system with well-known polymerization methods, such as a bulk polymerization, solution polymerization, a suspension polymerization, or an emulsion polymerization. Although not limited especially as a radical polymerization initiator, an azo system compound, a peroxide system compound, and a redox system compound are mentioned as an example, and azobisisobutyronitril, t-butylperoxy perpivalate, a benzoyl peroxide, etc. are especially desirable.

[0035] Especially the reaction container used for a polymerization reaction is not limited. Moreover, a polymerization solvent may be used in a polymerization reaction. As a polymerization solvent, what does not check a radical polymerization is desirable, and alcohols solvents, such as hydrocarbon systems, such as ketone systems, such as ester systems, such as ethyl acetate and n-butyl acetate, an acetone, and methyl isobutyl ketone, toluene, and a cyclohexane, isopropyl alcohol, and ethylene glycol monomethyl ether, etc. are typical. Moreover, it is also possible to use various solvents, such as water, an ether system, a cyclic ether system, a chlorofluocarbon system, and an aromatic series system. Even if these solvents mix two or more kinds even when they are independent or, they can be used. Moreover, a regulator like a mercaptan may be used together. The reaction temperature of a copolymerization reaction is suitably changed by a radical polymerization initiator or the source of radical polymerization initiation, its 20-200 degrees C are usually desirable, and its 30-140 degrees C are especially desirable.

[0036] Thus, although all of a well-known approach can be used as an approach of removing the organic solvent or water which is a medium from the solution or dispersion

liquid of the high molecular compound concerning this invention obtained, if an example is given, there are approaches, such as a heating distillate under reprecipitation filtration or reduced pressure.

[0037] and -- as the number average molecular weight of the high molecular compound concerning this invention obtained -- usually -- 1,000-100,000 -- the range of 3,000-50,000 is preferably suitable.

[0038] Next, the applicable field by this invention is described. This invention is based on the coating application and application is presented by making it dissolve in an organic solvent and making the high molecular compound of this invention usually form.

Therefore, although it will not be restricted especially if the high molecular compound is meltable as an organic solvent to be used An acetone, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, methyl isoamyl ketone, Ketones, such as 2-heptanone, ethylene glycol and ethylene glycol mono-acetate, Diethylene-glycol and diethylene-glycol mono-acetate, propylene glycol, The monomethyl ether of propylene glycol mono-acetate, dipropylene glycol, or dipropylene glycol mono-acetate, Polyhydric alcohol, such as the monoethyl ether, the monopropyl ether, the monobutyl ether, or the monophenyl ether, and the derivative of those, Ring type ether like dioxane, methyl lactate and ethyl lactate, methyl acetate, Ethyl acetate, butyl acetate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, methoxy methyl propionate, Aromatic series system solvents, such as ester, such as ethoxy ethyl propionate, a xylene, and toluene, Fluorine system solvents, such as chlorofluocarbon, a chlorofluorocarbon-replacing material, a perfluoro compound, and hexafluoro isopropyl alcohol, a petroleum naphtha solvent, a paraffin series solvent of a TAPEN system which is a high boiling point weak solvent in order to raise spreading nature, etc. are usable. These may be used independently, and two or more sorts may be mixed and they may be used.

[0039] As antireflection film by this invention, front faces, such as glass, plastics, a liquid crystal panel, a plasma-display panel, and an electroluminescence panel, can be coated with the high molecular compound by this invention by the ultra-thin film, and it can also be used combining the thin film which has a monolayer or other refractive indexes. In order to raise acid resistibility ability, it is necessary to make the refractive index in the visible ray of a high molecular compound or less into 1.45, and it is 1.43 or less preferably. Usually, a refractive index falls so that a fluorine content is high, but when a fluorine content increases by one side, there is a fault to which adhesion with a base material falls. In that case, it is possible to raise the adhesion to a base material by carrying out the polymerization of the monomer of the general formula (1) by this invention. Although it changes with refractive indexes of a coat-ed object as thickness of the antireflection film by this invention, generally it is the range of 500 to 2000Å.

[0040] The positive-resist constituent which contains the high molecular compound and acid generator from which the solubility over an alkaline water solution changes with operations of an acid as a resist by this invention in a basic presentation is the most desirable. It is suitable as a positive resist for F2 laser of the vacuum-ultraviolet field represented by the 193nm ArF excimer laser especially corresponding to detailed-izing of the latest semi-conductor, and 157nm. That is, although it is the high molecular compound from which the solubility over an alkaline water solution changes with operations of an acid, by having been insoluble or refractory in the alkaline water solution, and having irradiated the activity energy line, it hydrolyzes with the acid

generated from the acid generator, and the high molecular compound using the monomer from which an ester part with the structure of the general formula (1) of this invention etc. is cut, and such monomers comes to show solubility to an alkaline water solution, before an activity energy line is irradiated.

[0041] There is especially no limit about the photo-oxide generating agent used for this invention constituent, and although used as an acid generator of a chemistry magnification mold resist, it can be used from inside, being able to choose the thing of arbitration. As an example of such an acid generator, bis-sulfonyl diazomethanes, nitrobenzyl derivatives, onium salts, halogen content triazine compounds, cyano group content oxime sulfonate compounds, other oxime sulfonate compounds, etc. are mentioned. These acid generators may be used independently, and you may use combining two or more sorts, and the content is usually chosen in the range of 0.5 - 20 weight section to the high-molecular-compound 100 weight section. If under the 0.5 weight section of image formation nature is [this amount] inadequate and it exceeds 20 weight sections, a uniform solution will be hard to be formed, and the inclination for preservation stability to fall is seen.

[0042] As operation of the resist of this invention, although the resist pattern formation approach of the conventional photoresist technique is used, in order to carry out suitably, apply the solution of a resist constituent with a spinner etc., dry and a sensitization layer is made to form on a base material like a silicon wafer first, and through a desired mask pattern, excimer laser light is irradiated and is heated with an aligner etc. to this. Subsequently, the development of this is carried out using a developer, for example, an alkaline water solution like a 0.1 - 10-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution etc. A pattern faithful to a mask pattern can be obtained by this formation approach.

[0043] The additive in which the applicable field of this invention has a miscibility by request further, for example, additional resin, a quencher, a plasticizer, a stabilizer, a coloring agent, a surface active agent, a thickener, a leveling agent, a defoaming agent, a compatibilizer, an adherence agent, an antioxidant, etc. can make an additive contain variously.

[0044]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by this example.

[0045] [Example 1]

-- one -- ' -- one -- ' -- seven -- ' - trimethyl one -- bicyclo ones -- [-- 2.2.1 --] -- heptane - two -- ' - IRU -- two - trifluoromethyl -- acrylate -- composition -- " -- 100 -- ml -- a three necked flask -- a room temperature -- 2-trifluoro methylacrylic acid (10g, 71.4mmol), camphene (9.7 g, 71.4 mmol), and diethylether (25 ml) -- having added . Then, the temperature up was gradually carried out until it became 60 degrees C after dropping a sulfuric acid (1.9 ml, 35.7 mmol) at the room temperature, and it flowed back at this temperature for 24 hours. After adding after cooling and a saturation sodium-hydrogencarbonate water solution to the room temperature and removing an acidic component, the water layer was extracted twice by diethylether (50ml). After saturation brine washed the doubled organic layer, it dried with magnesium sulfate and vacuum concentration was carried out in the evaporator. Vacuum distillation of the obtained rough product was performed, fraction 8.97 g (32.5 mmol, 45.5% of yield) of 56-59

degrees C / 0.8 mmHg was collected, and the identification was performed by the nuclear magnetic resonance method (¹H) and the mass spectrometry.

Physical-properties data ¹H-NMR(CDCl₃, TMS criteria) δ: 0.86 (s, 3H), 0.88 (s, 3H), 0.99 (s, 3H), and 1.15 (m, 2H), 1.59 (m, 1H), 1.74 (m, 2H), and 1.85 (m, 1H), 4.82 (dd, J = 7.2, 4.4 Hz, 1H), 6.39 (q and J = 1.2 Hz, 1H), and 6.70 (q and J = 16 Hz, 1H)

[0046] [Example 2]

The tetrahydrofuran (7.00ml) was made to dissolve the monomer (1.00g) compounded in the example 1 with the room temperature in 20ml round bottom flask under "composition of homopolymer of monomer compounded in example 1" argon ambient atmosphere.

Next, at -78 degrees C, the KISHIRU lithium tetrahydrofuran solution (0.5-mol%) was dropped at 1 and 1-diphenyl, and it stirred at -78 degrees C for 12 hours. After reprecipitating this polymerization liquid to n-hexane of an overlarge at a room temperature, filtration recovery of the polymer was carried out. Reduced pressure drying of the obtained polymer was carried out in 80-degree-C oven for 12 hours, and the homopolymer (0.91g) was obtained. In addition, molecular weight was

Mn/Mw=6000/11000 in polystyrene conversion.

[0047] The polymerization nature monomer obtained in the [example 3] example 1 (1.00g, 40-mol %), 4-(hexafluoro isopropanol) styrene (0.62g and 50-mol %), t-butyl 2-trifluoromethyl acrylate (0.0055g and ten-mol %) and butyl acetate (16.3g) are taught to the 150ml autoclave made from stainless steel under nitrogen-gas-atmosphere mind. At a room temperature alpha and alpha'-azobisisobutyronitril (0.2mg and 0.2-mol%) was added, and it stirred at 66 degrees C for 24 hours. After reprecipitating this polymerization liquid to n-hexane of an overlarge at a room temperature, filtration recovery of the polymer was carried out. Reduced pressure drying of the obtained polymer was carried out in 80-degree-C oven for 12 hours, and the copolymer (1.11g) was obtained. In addition, molecular weight was Mn/Mw=8000/14000 in polystyrene conversion.

[0048] The polymerization nature monomer obtained in the [example 4] example 1 (1.00g, 40-mol %), 3-(5-bicyclo [2.2.1] heptene-2-IRU -)- 1, 1, and 1-trifluoro-2-(trifluoromethyl)-2-propanol (0.62g) 50-mol %, t-butyl 2-trifluoromethyl acrylate (0.0055g and ten-mol %) and butyl acetate (16.3g) are taught to the 150ml autoclave made from stainless steel under nitrogen-gas-atmosphere mind. At a room temperature alpha and alpha'-azobisisobutyronitril (0.2mg and 0.2-mol%) was added, and it stirred at 66 degrees C for 24 hours. After reprecipitating this polymerization liquid to n-hexane of an overlarge at a room temperature, filtration recovery of the polymer was carried out. Reduced pressure drying of the obtained polymer was carried out in 80-degree-C oven for 12 hours, and the copolymer (1.11g) was obtained. In addition, molecular weight was Mn/Mw=8000/14000 in polystyrene conversion.

[0049] The polymerization nature monomer obtained in the [example 5] example 1 (1.00g, 40-mol %), 3-(5-bicyclo [2.2.1] heptene-2-IRU -)- 1, 1, and 1-trifluoro-2-(trifluoromethyl)-2-propanol (0.62g) 40-mol % and t-butyl 2-trifluoromethyl acrylate (0.0055g) Ten-mol % and a maleic anhydride (1.00g and ten-mol %), and butyl acetate (16.3g) are taught to the 150ml autoclave made from stainless steel under nitrogen-gas-atmosphere mind. At a room temperature alpha and alpha'-azobisisobutyronitril (0.2mg and 0.2-mol%) was added, and it stirred at 66 degrees C for 24 hours. After reprecipitating this polymerization liquid to n-hexane of an overlarge at a room

temperature, filtration recovery of the polymer was carried out. Reduced pressure drying of the obtained polymer was carried out in 80-degree-C oven for 12 hours, and the copolymer (1.11g) was obtained. In addition, molecular weight was $M_n/M_w=8000/14000$ in polystyrene conversion.

[0050] The copolymer obtained in the [example 6] examples 2, 3, 4, and 5 was dissolved in methyl isobutyl ketone, respectively, and the solution was prepared 5%. After having applied these solutions on the PET film using the bar coating machine, leaving it at the room temperature for 1 hour and volatilizing a solvent mostly, it put into the 50-degree C dryer, and was made to dry for 1 hour. Thickness is about 1000Å and the flat coat was formed. the place which measured the refractive index of the film by which coating was carried out with the ABBE refractive-index plan -- order -- 1.44, 1.44, and 1. -- it was 42 and 1.43. Moreover, when the reflection factor was measured, 4.0%, 2.9%, 1.8%, 2.5%, and the outstanding acid resistibility ability were observed in order to the 650nm wavelength region. When this film was stuck on a liquid crystal display or a television screen, the effectiveness that reflection of sunlight and indoor lighting was reduced was actually accepted notably.

[0051] The copolymer obtained in the [example 7] examples 2, 3, 4, and 5 was dissolved in propylene glycol monomethyl acetate, respectively, and the solution was prepared 5%. Furthermore, in addition, the resist solution was prepared so that the triphenylsulfonium triflate made from green chemistry might become 2 weight sections to the high-molecular-compound 100 weight section. When the spin coat of these was carried out on the glass plate and the light transmittance of 100nm of thickness was measured on the wavelength of 157nm, they were 42%, 45%, 62%, and 50% in order.

[0052] Subsequently, after filtering each resist solution with the membrane filter of 0.2 microns of apertures, the spin coat was carried out on the silicon wafer, and the resist film of 250nm of thickness was obtained. After performing prebaking for 60 seconds at 110 degrees C, the pattern which includes Rhine and a tooth space by 248nm using a KrF excimer laser micro scanner was exposed. After performing postexposure ZABEQU for 60 seconds at 120 degrees C, negatives were developed with the paddle method for 1 minute at 23 degrees C using the tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight, it washed and dried with pure water, and the resist pattern was formed. Consequently, sensibility was 15, 14, 11, and 13 mJ/cm² in order. Moreover, in any case, 200nm Rhine and a tooth space were resolved, the good pattern configuration was acquired, and the outstanding property that most development defects are not seen was acquired.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.